

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of :  
Takeshi KOYAMA et al. :  
Serial No. NEW : **Attn: APPLICATION BRANCH**  
Filed September 25, 2003 : Attorney Docket No. 2003-1261A  
MODIFIED CYCLIC  
ALIPHATIC POLYAMINE :

**CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED  
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE  
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT  
ACCOUNT NO. 23-0975.

Sir:

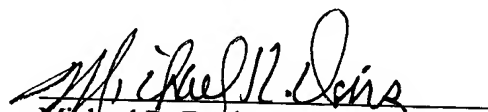
Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2002-280556, filed September 26, 2002, and Japanese Patent Application No. 2003-006126, filed January 14, 2003, as acknowledged in the Declaration of this application.

Certified copies of the Japanese Patent Applications are submitted herewith.

Respectfully submitted,

Takeshi KOYAMA et al.

By:

  
Michael R. Davis

Registration No. 25,134  
Attorney for Applicants

MRD/pth  
Washington, D.C. 20006-1021  
Telephone (202) 721-8200  
Facsimile (202) 721-8250  
September 25, 2003

# 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月26日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-280556

[ ST.10/C ]:

[ JP2002-280556 ]

出 願 人

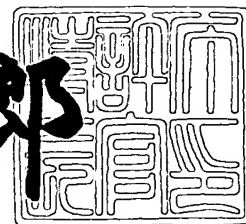
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社

2003年 7月 3日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3052808

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-346

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C211/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 市川 哲史

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 桑原 久征

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内

    【氏名】 越後 雅敏

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 025737

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 変性環状脂肪族ポリアミン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 分子内の炭素数が 9 以上で、分子内のアミノ基数が 2 以上であり、且つ該アミノ基に由来する活性水素数が 3 以上である環状脂肪族ポリアミンとアルケニル化合物との付加反応により得られる変性環状脂肪族ポリアミン。

【請求項 2】 環状脂肪族ポリアミンのアルケニル化合物による変性比率が環状脂肪族ポリアミンのアミノ基に由来する活性水素数が 1 より多くなる範囲で選ばれる請求項 1 記載の変性環状脂肪族ポリアミン。

【請求項 3】 請求項 1 記載の変性環状脂肪族ポリアミンを含むエポキシ樹脂硬化剤。

【請求項 4】 エポキシ樹脂、および請求項 3 記載のエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物。

【請求項 5】 請求項 4 記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は特定の変性環状脂肪族ポリアミン、該変性環状脂肪族ポリアミンを含むエポキシ樹脂硬化剤、該エポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物に関する。

この変性環状脂肪族ポリアミンはエポキシ樹脂硬化剤およびその原料として、塗料用途、土木・建築用途、接着剤用途、電気・電子用途、複合材用途等のエポキシ樹脂が用いられている分野に利用することができる。また、ポリウレタン樹脂の鎖延長剤およびその原料として、フォーム、エラストマー、塗料、接着剤、繊維、皮革、防水材等のポリウレタン樹脂が用いられている分野に利用することができる。

【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

各種ポリアミンが、エポキシ樹脂硬化剤およびその原料として広く用いられていることは良く知られている。これらポリアミンはそのままエポキシ樹脂硬化剤として用いられることは少なく、通常は安全衛生面の改善、作業性の改善、用途に適した硬化物性能の付与などの目的に応じて、それぞれのポリアミンが有するアミノ基の反応性、すなわち活性水素に起因する特徴に適した変性を行ってから用いられることが殆どである。例えば、メタキシリレンジアミン等を変性させたものをエポキシ樹脂硬化剤として使用した場合に、エポキシ樹脂組成物に長いポットライフを与えることが開示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

## 【0003】

代表的なポリアミンとして、鎖状脂肪族ポリアミン、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサメチレンジアミン、ポリオキシプロピレンジアミン、ポリオキシプロピレントリアミンなど、環状脂肪族アミン、例えばメンセンジアミン、イソホロンジアミン、ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、N-アミノメチルピペラジン、ノルボルネンジアミンなど、芳香環含有脂肪族アミン、例えばキシレンジアミンなど、芳香族アミン、例えばフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジエチルトルエンジアミンなどがあげられる。

## 【0004】

ポリアミンの代表的な変性方法としては、（１）フェノール系化合物とアルデヒド化合物とのマンニッヒ反応による変性、（２）エポキシ化合物との反応による変性、（３）カルボキシル基を有する化合物との反応による変性、（４）アクリル系化合物とのマイケル付加反応による変性、および（５）これらの組み合わせによる変性などがあげられる。

## 【0005】

ポリアミンの変性比率は、一般的には得られる変性ポリアミンがポリアミンのアミノ基に由来する活性水素を有する範囲で選ばれる。しかしながら、変性比率

が低い場合には変性ポリアミンの粘度は低くなるが、未反応ポリアミン含有量が高くなるために、エポキシ樹脂硬化剤と利用した場合に十分なエポキシ樹脂硬化物性能が得られない場合がある。一方、変性比率が高い場合には未反応ポリアミン含有量は低くなるが、粘度が高くなるために、作業性の改善を目的に溶剤や希釈剤を添加して低粘度化が必要となる。溶剤の添加は環境問題から避けることが望まれ、希釈剤の添加はエポキシ樹脂硬化物性能の低下を生じるために添加量を制限する必要がある。

【0006】

【特許文献1】

特開2002-161076号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、低粘度であり、未反応ポリアミン含有量が低く、且つエポキシ樹脂硬化剤として使用した際に、良好なエポキシ樹脂硬化物性能を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる変性ポリアミンを提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の変性環状脂肪族ポリアミンは低粘度で、未反応の環状脂肪族ポリアミン含有量が比較的到低く、該変性環状脂肪族ポリアミンからなるエポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物は、良好なエポキシ樹脂硬化物性能を与えることを見出して本発明に至った。

【0009】

即ち本発明は、分子内の炭素数が9以上で、分子内のアミノ基数が2以上であり、且つ該アミノ基に由来する活性水素数が3以上である環状脂肪族ポリアミンとアルケニル化合物との付加反応により得られる変性環状脂肪族ポリアミンを提供する。

さらに本発明は、該変性環状脂肪族ポリアミンを含むエポキシ樹脂硬化剤、該エポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、および該エポキシ樹脂組成物を硬化させたエポキシ樹脂硬化物を提供する。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

本発明で使用される環状脂肪族ポリアミンは分子内の炭素数が9以上で、分子内のアミノ基数が2以上であり、且つ該アミノ基に由来する活性水素数が3以上のポリアミンであり、具体的には、メンセンジアミン、イソホロンジアミン、ジアミノジシクロヘキシルメタン、ビス(4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル)メタン、N-アミノメチルピペラジン、ノルボルネンジアミンなどがあげられる。これらの中で特に好ましいのは、イソホロンジアミン、ノルボルネンジアミンである。

## 【0011】

本発明で使用されるアルケニル化合物としては、あらゆるアルケニル化合物が可能であり、炭素数が2～10であるものが好ましい。例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、イソブチレン、2-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、2,3-ジメチル-2-ブテン、シクロヘキセン、シクロヘキサジエン、スチレン、ジビニルベンゼン、などがあげられるが、特に好ましいのはスチレンである。

## 【0012】

本発明の変性環状脂肪族ポリアミンは、前記環状脂肪族ポリアミンと前記アルケニル化合物との付加反応(変性)により得られ、環状脂肪族ポリアミンとアルケニル化合物との付加物と未反応環状脂肪族ポリアミンとの混合物である。

## 【0013】

本発明の環状脂肪族ポリアミンのアルケニル化合物による変性比率は、用途に応じて適宜選択できるが、環状脂肪族ポリアミンのアミノ基に由来する活性水素数が1より多くなる範囲が好ましい。

## 【0014】

本発明において、変性環状脂肪族ポリアミンを合成する際には、強塩基性を呈する触媒を使用することが好ましい。例えば、アルカリ金属、アルカリ金属アミド、アルキル化アルカリ金属などがあるが、好ましくはアルカリ金属アミド(一



般式 $MNR R'$  :  $M$ はアルカリ金属、 $N$ は窒素、 $R$ および $R'$ は各々独立して水素またはアルキル基である）であり、特にリチウムアミド（ $LiNH_2$ ）が好ましい。

触媒の使用量は、原料の種類や反応比率、反応温度等の条件により異なるが、通常は原料中に0.05～5wt%であり、好ましくは0.1～3wt%である。

#### 【0015】

本発明のエポキシ樹脂硬化剤は、前記変性環状脂肪族ポリアミンを含むものであり、単独で使用してもよいし、他のポリアミン系エポキシ樹脂硬化剤と混合して使用してもよい。この場合の混合量は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤の特徴が損なわれない範囲であれば特に限定されるものではない。

#### 【0016】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、エポキシ樹脂と前期エポキシ樹脂硬化剤を含むものである。本発明のエポキシ樹脂組成物に使用されるエポキシ樹脂は、本発明のエポキシ樹脂硬化剤に含まれる変性環状脂肪族ポリアミンのアミノ基由来の活性水素と反応するグリシジル基を持つエポキシ樹脂であればいずれも使用することができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂またはビスフェノールF型エポキシ樹脂がそれぞれ単独で、あるいは混合して用いられるが、これらに限定されるものではない。さらに本発明のエポキシ樹脂組成物には、充填材、可塑剤などの改質成分、希釈剤、揺変剤などの流動調整成分、顔料、レベリング剤、粘着付与剤などのその他の成分を用途に応じて添加して用いることができる。

#### 【0017】

本発明のエポキシ樹脂組成物は、公知の方法で硬化させ、エポキシ樹脂硬化物とすることができる。硬化条件は用途に応じて適宜選択され、特に限定されない。

#### 【0018】

#### 【実施例】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

## 【 0 0 1 9 】

## 実施例 1

攪拌装置、温度計、窒素導入管、滴下漏斗、冷却管を備えた 2 リットルフラスコに、イソホロンジアミン（デグッサ社製、以下 IPDA と記す）681.2g（4.0 モル）とリチウムアミド（Merck 社製、試薬）3.3g（0.14 モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 80℃ に昇温した。80℃ に保ちながら、スチレン（和光純薬社製、試薬特級）416.8g（4.0 モル）を 2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 1 時間保った。

その後、室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの 10 倍モル量の水 25.2g（1.4 モル）を添加して攪拌した。フラスコ内液中の沈殿物をろ過で分離後、減圧蒸留で水を留去し、変性環状脂肪族ポリアミン A 1032.7g を得た。変性環状脂肪族ポリアミン A の粘度は 90 mPa・s/25℃、未反応 IPDA 量は 16.2 wt%、活性水素当量は 92（活性水素数は 3）であった。

得られた変性環状脂肪族ポリアミン A をエポキシ樹脂硬化剤として使用して、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート 828、エポキシ当量：190 g/eq）と表 1 に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物を 23℃、50%RH の条件下で硬化させ、エポキシ樹脂硬化塗膜を作製して、性能評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 2 0 】

## 実施例 2

実施例 1 と同様のフラスコにノルボルネンジアミン（三井化学社製、以下 NBDA と記す）617.2g（4.0 モル）とリチウムアミド 3.1g（0.14 モル）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら 80℃ に昇温した。80℃ に保ちながら、スチレン 416.8g（4.0 モル）を 2.5 時間かけて滴下した。滴下終了後、80℃ で 1 時間保った。

その後、室温に冷却し、仕込んだリチウムアミドの 10 倍モル量の水 25.2g（1.4 モル）を添加して攪拌した。フラスコ内液中の沈殿物をろ過で分離後、減圧蒸留で水を留去し、変性環状脂肪族ポリアミン B 969.3g を得た。変性環

状脂肪族ポリアミン B の粘度は  $6.4 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ 、未反応 N B D A 量は  $15.5 \text{ wt}\%$ 、活性水素当量は 86（活性水素数は 3）であった。

得られた変性環状脂肪族ポリアミン B をエポキシ樹脂硬化剤として使用して、ビスフェノール A 型液状エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン（株）製、商品名：エピコート 828、エポキシ当量： $190 \text{ g/eq}$ ）と表 1 に示す割合で配合し、エポキシ樹脂組成物を調製した。得られたエポキシ樹脂組成物を  $23^\circ\text{C}$ 、 $50\% \text{ RH}$  の条件下で硬化させ、エポキシ樹脂硬化塗膜を作製して、性能評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

#### 【0021】

##### 比較例 1

実施例 1 と同様のフラスコに I P D A  $681.2 \text{ g}$ （ $4.0 \text{ モル}$ ）を仕込み、窒素気流下、攪拌しながら  $80^\circ\text{C}$  に昇温した。 $80^\circ\text{C}$  に保ちながら、ブチルグリシジルエーテル（日本油脂社製、商品名：ニッサンエピオール B、エポキシ当量： $130 \text{ g/eq}$ 、以下 B G E と記す） $520.0 \text{ g}$ （ $4.0 \text{ モル}$ ）を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、 $100^\circ\text{C}$  に昇温して 2 時間反応を行い、I P D A の B G E 付加物  $1151.4 \text{ g}$  を得た。I P D A の B G E 付加物の粘度は  $3400 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ 、未反応 I P D A 量は  $25.3 \text{ wt}\%$ 、活性水素当量は 100（活性水素数は 3）であった。

得られた I P D A の B G E 付加物をエポキシ樹脂硬化剤として使用して、実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化塗膜を作製して、評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

#### 【0022】

##### 比較例 2

比較例 1 において、I P D A を N B D A  $617.2 \text{ g}$ （ $4.0 \text{ モル}$ ）に代えた以外は同様の条件で合成を行い、N B D A の B G E 付加物  $1086.8 \text{ g}$  を得た。N B D A の B G E 付加物の粘度は  $1440 \text{ mPa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ 、未反応 N B D A 量は  $24.6 \text{ wt}\%$ 、活性水素当量は 95（活性水素数は 3）であった。

得られた N B D A の B G E 付加物をエポキシ樹脂硬化剤として使用して、実施例 1 と同様の方法でエポキシ樹脂組成物を調製し、エポキシ樹脂硬化塗膜を作製

して、評価を行った。評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 2 3 】

【表 1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
エポキシ樹脂組成物 (g)				
エポコート828	100	100	100	100
変性環状脂肪族ポリアミンA	48			
変性環状脂肪族ポリアミンB		45		
IPDAのBGE付加物			53	
NBDAのBGE付加物				50
硬化塗膜性能				
外観				
光沢	◎	◎	○	△
透明性	◎	◎	○	○
平滑性	◎	◎	○	○
乾燥性	◎	◎	○	○
層間密着性	◎	◎	○	○
耐水性				
(1/4/7日)	◎/◎/◎	◎/◎/◎	△/○/◎	○/○/◎
耐薬品性				
10%カセイソーダ	◎	◎	○	○
10%硫酸	◎	◎	○	○
10%酢酸	○	○	△	×
メタノール	○	○	△	△
トルエン	○	○	△	△
耐塩水噴霧性	◎	◎	△	○

【 0 0 2 4 】

エポキシ樹脂硬化塗膜の評価は以下の方法で行った。

エポキシ樹脂組成物を、23℃、50%RHの条件下で、鋼板に200μの厚さに塗装した。層間密着性は下層を塗装した1日後に上層を塗装した。

外観：7日硬化後の塗膜外観を目視（光沢、透明性、平滑性）および指触（乾燥性）により評価した。

層間密着性：1 + 7日硬化後の塗膜をJIS K 5400のXカットテープ法を参考に評価した。

耐水性：1、4および7日硬化後の塗膜上に水滴を滴下し、1日放置後の塗膜の変化を目視により評価した。

耐薬品性：7日硬化後の塗装鋼板を各薬品に23℃で7日間浸漬し、塗膜の変化を目視により評価した。

耐塩水噴霧性：JIS K 5400に準拠し、7日間噴霧後の塗膜の変化を目

視により評価した。

評価：次の4段階で評価した。

◎：優秀、 ○：良好 △：やや不良 ×：不良

【0025】

【発明の効果】

以上の実施例から明らかなように、本発明の変性環状脂肪族ポリアミンは、低粘度で、未反応環状脂肪族ポリアミン含有量が比較的に低く、該変性環状脂肪族ポリアミンをエポキシ樹脂硬化剤として含む、エポキシ樹脂組成物は良好なエポキシ樹脂硬化物性能を与える。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低粘度であり、未反応ポリアミン含有量が低く、且つエポキシ樹脂硬化剤として使用した際に、良好なエポキシ樹脂硬化物性能を与えるエポキシ樹脂組成物が得られる変性ポリアミンを提供する。

【解決手段】 特定の変性環状脂肪族ポリアミン、該変性環状脂肪族ポリアミンを含むエポキシ樹脂硬化剤、該エポキシ樹脂硬化剤を含むエポキシ樹脂組成物、該エポキシ樹脂組成物を硬化させた硬化物を用いる。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-280556
受付番号	50201440606
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 9月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 9月26日
-------	-------------



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

氏 名 三菱瓦斯化学株式会社